

POLSKA  
RZECZPOSPOLITA  
LUDOWA



URZĄD  
PATENTOWY  
PRL

# OPIS PATENTOWY 93911 PATENTU TYMCZASOWEGO

Patent tymczasowy dodatkowy  
do patentu \_\_\_\_\_

Zgłoszono: 12.02.74 (P. 191074)

Pierwszeństwo: \_\_\_\_\_

Zgłoszenie ogłoszono: 02.01.75

Opis patentowy opublikowano: 15.12.1977.

MKP C07c 103/34

Int. Cl.<sup>2</sup> C07C 103/34

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego  
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: Jan Łuczak, Tomasz Budzisz, Hanna Krach,  
Elżbieta Raczyńska

Uprawniony z patentu tymczasowego: Ośrodek Badawczo-Rozwojowy Przemysłu Barwników,  
Zgierz (Polska)

## Sposób wytwarzania o-chloroanilidu acetylooctowego

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania o-chloroanilidu acetylooctowego z o-chloroaniliny i dwuketenu. o-Chloroanilid acetylooctowy stanowi cenny półprodukt do syntezy barwników.

Znanych jest szereg sposobów wytwarzania tego związku z o-chloroaniliny i dwuketenu. Sposoby, polegające na prowadzeniu reakcji w środowisku palnych rozpuszczalników organicznych, jak benzen, toluen lub ksylen albo w środowisku 50% kwasu octowego z dodatkiem octanu sodowego lub pirydyny jako katalizatora, nastrożają trudności pod względem bezpieczeństwa i higieny pracy i wymagają hermetyzacji aparatury przemysłowej. Znane jest również prowadzenie tego procesu w środowisku wodnym wobec octanu manganu, siarczanu cynku, chlorku glinu lub innych związków nieorganicznych jako katalizatorów albo w obecności trójfenylofosfiny i trójetylenodwuaminy. W ostatnim z wymienionych wyżej sposobów stosuje się dwuketenu o wysokim stopniu czystości, bo zawierający 96,8% czystego związku, którą to czystość trudno jest uzyskać w skali przemysłowej. Sposobem tym otrzymuje się 99,8% o-chloroanilid z wydajnością 93,5%.

Sposobem według wynalazku jako katalizatory reakcji syntezy o-chloroanilidu acetylooctowego działaniem dwuketenu na o-chloroanilinę w środowisku wodnym w temperaturze 10–50°C stosuje się czterochlorek węgla oraz śladowe ilości kwasu solnego. Na 1 część wagową o-chloroaniliny używa się 1,7–1,9 części wagowych wody, 0,001 części wagowych kwasu solnego oraz 0,13–0,14 części wagowych czterochlorku węgla.

Otrzymuje się z wydajnością 88–90% o-chloroanilid acetylooctowy o zawartości 99,5–99,8% czystego produktu i temperaturze topnienia 104–105°C.

Z uwagi na niezmiernie aktualny problem zmniejszenia do minimum bądź całkowitego wyeliminowania ze ścieków substancji trujących, w tym przypadku nieprzereagowanej o-chloroaniliny oraz o-chloroanilidu, które już w bardzo małych ilościach zabijają bakterie używane do biologicznego oczyszczania ścieków, korzystnie jest prowadzenie sposobu według wynalazku z zawracaniem odcieku z poprzednich partii syntezy. W tym celu wykonuje się kolejno następujące po sobie cztery partie syntezy o-chloroanilidu acetylooctowego działaniem dwuketenu na o-chloroanilinę w środowisku wodnym w temperaturze 10–50°C, zawracając odciek z pierwszej, drugiej i trzeciej partii po wyodrębnieniu otrzymanego o-chloroanilidu acetylooctowego do następnej partii

syntezy.

Jako katalizatora reakcji używa się czterochlorku węgla oraz w przypadku pierwszej partii syntezy kwasu solnego w wymienionych wyżej ilościach, przy czym podane wyżej stosunki wagowe o-chloroaniliny, wody i czterochlorku węgla stanowią w każdej z prowadzonych partii wielkość stałą, zachowywaną przez odpowiednie uzupełnianie wody i czterochlorku węgla. Z odcieku po zakończeniu czterech partii oddestylowuje się znanym sposobem nieprzereagowaną o-chloroanilinę oraz rozpuszczalnik i wodę i zwraca fazę wodną destylatu do następnego cyklu syntezy, wykonywanego opisanym wyżej sposobem. Pozostałość po destylacji poddaje się znanym sposobem sprzęganiu ze zdwuazowaną aminą aromatyczną, np z 4-chloro-2-nitroaniliną i po odfiltrowaniu uzyskanego pigmentu kieruje odciek do biologicznej oczyszczalni ścieków. Otrzymuje się z wydajnością 89–94% o-chloroanilid acetylooctowy o zawartości 99,5–99,8% czystego produktu i temperaturze topnienia 104–105°C.

Postępując w ten sposób eliminuje się z odcieku zawartość o-chloroaniliny, o-chloroanilidu, dwuketenu oraz acetonu, powstającego w wyniku rozpadu dwuketenu, dzięki czemu odciek może być kierowany do biologicznej oczyszczalni ścieków. Proces można prowadzić w zwykłej aparaturze przemysłowej, bez dodatkowej hermetyzacji, przy użyciu około 94% dwuketenu z produkcji przemysłowej.

Wynalazek ilustrują następujące przykłady, w których części i procenty oznaczają części i procenty wagowe.

**Przykład I.** Do 100 części wody dodaje się 7 części czterochlorku węgla i 5 części 2% kwasu solnego. Przy temperaturze początkowej 15–20°C wkrapla się do otrzymanego roztworu równocześnie 51,8 części 98,5% o-chloroaniliny w ciągu 1 godziny 15 minut oraz 39 części 94% dwuketenu w ciągu 1,5 godziny. Proces prowadzi się w takich warunkach, by po wdropleniu reagentów temperatura masy reakcyjnej nie przekroczyła 50°C. Całość miesza się po zakończeniu wkraplania reagentów energicznie w ciągu 3 godzin i odfiltrowuje w temperaturze 20°C osad o-chloroanilidu acetylooctowego, który przemywa się 100 częściami 3% kwasu solnego i 100 częściami wody, a następnie suszy w temperaturze 60°C. Otrzymuje się 76,3 części 99,5% o-chloroanilidu acetylooctowego o temperaturze topnienia 104–105°C. Wydajność wynosi 90%.

**Przykład II.** 85 części odcieku, pozostałego z pierwszej partii syntezy, wykonanej sposobem opisanym w przykładzie I, uzupełnia się 5,5 częściami czterochlorku węgla i 15 częściami wody i wykorzystuje jako środowisko reakcji w drugiej partii syntezy, postępując sposobem, opisanym w przykładzie I dla I partii. Otrzymuje się 80 części 99,3% o-chloroanilidu acetylooctowego o temperaturze topnienia 104–105°C.

85 części odcieku, pozostałego z drugiej partii syntezy, uzupełnia się 4,4 częściami czterochlorku węgla i 15 częściami wody i wykorzystuje jako środowisko reakcji w trzeciej partii syntezy, postępując sposobem, opisanym wyżej dla pierwszej partii. Otrzymuje się 78 części 99,3% o-chloroanilidu acetylooctowego o temperaturze topnienia 104–105°C. Wydajność trzeciej partii wynosi 91,5%.

82 części odcieku, pozostałego z trzeciej partii syntezy, uzupełnia się 3,6 częściami czterochlorku węgla i 18 częściami wody i wykorzystuje jako środowisko reakcji w czwartej partii syntezy, postępując sposobem, opisanym wyżej dla pierwszej partii. Otrzymuje się 78,5 części 99,2% o-chloroanilidu acetylooctowego o temperaturze topnienia 104–105°C. Wydajność czwartej partii wynosi 92%.

82 części odcieku, pozostałego z czwartej partii, łączy się z 800 częściami przemywek z czterech partii, alkalizuje ługiem sodowym do pH 8–9 i poddaje destylacji. Otrzymuje się 15 części o-chloroaniliny, 17 części czterochlorku węgla, 4 części acetonu i 110 części wody. Fazę wodną destylatu wraz z zawartym w niej czterochlorkiem węgla i o-chloroaniliną zwraca się do następnego cyklu syntezy, obejmującego cztery partie, prowadzone opisanym wyżej sposobem. Pozostałość po destylacji poddaje się sprzęganiu ze zdwuazowaną 4-chloro-2-nitroaniliną. Po odfiltrowaniu otrzymanego pigmentu pozostaje odciek, nie zawierający o-chloroaniliny, o-chloroanilidu acetylooctowego, czterochlorku węgla ani dwuketenu.

#### Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania o-chloroanilidu acetylooctowego działaniem dwuketenu na o-chloroanilinę w środowisku wodnym w temperaturze 10–50°C w obecności katalizatorów, z n a m i e n n y t y m, że na 1 część wagową o-chloroaniliny stosuje się 1,7–1,9 części wagowych wody oraz 0,001 część wagową kwasu solnego i 0,13–0,14 części wagowych czterochlorku węgla jako katalizatorów.